

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

特許第3079613号

(P3079613)

(45) 発行日 平成12年 8 月21日 (2000. 8. 21)

(24) 登録日 平成12年 6 月23日 (2000. 6. 23)

(51) Int.Cl.⁷

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40

H 0 1 M 10/40

A

Z

請求項の数 3 (全 8 頁)

(21) 出願番号 特願平3-67998

(22) 出願日 平成 3 年 3 月 7 日 (1991. 3. 7)

(65) 公開番号 特開平4-280082

(43) 公開日 平成 4 年 10 月 6 日 (1992. 10. 6)

審査請求日 平成10年 2 月17日 (1998. 2. 17)

(73) 特許権者 000002185

ソニー株式会社

東京都品川区北品川 6 丁目 7 番35号

(72) 発明者 菅野 直之

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 -

1 株式会社ソニー・エナジー・テック

郡山工場内

(72) 発明者 永浦 亨

福島県郡山市日和田町高倉字下杉下 1 -

1 株式会社ソニー・エナジー・テック

郡山工場内

(74) 代理人 100067736

弁理士 小池 晃 (外 3 名)

審査官 植前 充司

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 非水電解液二次電池

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 Li_xMO_2 (但し、MはCo, Ni, Mnの少なくとも1種を表し、 x は $0.5 \leq x \leq 1$ である。)を正極材料として含む正極と、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.70 \AA 以上であり示差熱分析において 700°C 以上に発熱ピークを持たない炭素質材料を負極材料として含む負極とを備え、

電解液の有機溶媒が炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒であることを特徴とする非水電解液二次電池。

【請求項 2】 上記炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合比が容積比で $75:25 \sim 15:85$ であることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【請求項 3】 上記正極及び負極は、集電体の両面に上記正極材料または負極材料を成形した帯状電極であり、これら正極と負極がセパレータを介して巻回され渦巻式

電極とされていることを特徴とする請求項 1 記載の非水電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は非水電解液二次電池に関し、特にLiを含む複合金属酸化物を正極に、カーボン材料を負極に使用した非水電解液二次電池に関する。

【0002】

【従来の技術】 カメラ一体型VTR、携帯電話、ラップトップコンピュータ等と新しいポータブル電子機器が次々に出現し、ますますその小型軽量化が図られる中、携帯可能な移動用電源としての電池に対しても、さらに高いエネルギー密度を有するものが求められるようになってきている。

【0003】 従来、二次電池としては、一般的に鉛電

池、ニッケルカドミウム電池等の水溶液系の電池が主流であるが、これらの電池は優れたサイクル特性を示すものの、エネルギー密度等の点で十分に満足のいくものとは言えず、また環境保全の立場からも問題があり、これらの電池に代わり得る二次電池の開発が望まれている。このような状況から、無公害で、しかも高い動作電圧のために高エネルギー密度を有する非水電解二次電池（いわゆるリチウム二次電池）に大変な関心が寄せられている。

【0004】非水電解液電池において、電池のエネルギー密度は陽極の特性で決まり、これまで非常に多くの正極材が提案され評価検討されている。これに対して、二次電池の場合、開発の正否はいかに良好なサイクル特性を示すリチウム負極を開発するかにかかっている。しかしながら、かかる観点から見たとき、リチウム負極に関する開発の成果は甚だ少ないと言わざるを得ない。

【0005】例えば、単3型の電池サイズで、負極にリチウム金属を用いたリチウム二次電池が発表され、その優れた特性が紹介されているが、リチウム負極にまつわる幾つかの厄介な問題は未だ未解決である。すなわち、負極にリチウム金属、あるいはリチウム合金を使用する非水電解二次電池では、充放電サイクルの繰り返しの伴いリチウムが不活性化して粉末状に堆積すると共に、充電時にリチウムがデンドライト状に結晶成長し、セパレータ膜の微孔あるいはセパレータ不織布の繊維間空隙を通過して正極にまで到達し、内部短絡を引き起こすため、充分な充放電サイクル寿命が得られない。さらには、金属リチウムの活性が非常に高いので、安全性の点でも問題を残している。

【0006】そこで、リチウム負極に代わる負極材として、いわゆる Li-CIC ($\text{Li-Carbon Intercalation Compounds}$, カーボン-リチウム層間化合物) 電極が開発され、サイクル寿命等の点で大いに有望視されている。

【0007】すなわち、ある種のカーボン材料にリチウムイオンがインターカレーションした、いわゆるカーボン-リチウム層間化合物は、リチウム塩を含む有機電解液中で、電気化学的にリチウムイオンの脱ドーブ・ドーブを伴って可逆的な酸化還元反応が可能であり、その酸化還元電位も約0.02～1.0Vの範囲であるため、適当な正極材との組み合わせにおいて、非水電解液二次電池の優秀な負極材となり得る。すなわち、前記カーボン-リチウム層間化合物を負極とする電池システムでは、放電においては、負極カーボンにドーブされていたリチウムイオンが、正極へ移行して負極から外部回路を通過してやってくる電子を正極体内部でエスコートする役割を演じ、また充電においては、正極に移行していたリチウムイオンが負極に戻り、外部回路を通過して戻ってくる電子を負極体内部でエスコートする役割を演ずる。したがって、充放電のいかなる過程においても、電池内部

に金属リチウムが存在しないこととなるために、不活性リチウムの堆積やデンドライトの成長等が起こることはない。また、正極活物質、負極活物質の結晶構造が崩れにくいので、極めて良好な充放電サイクル特性を得ることができる。

【0008】一方、非水電解液二次電池において、良好な充放電特性を得るには、使用する有機電解液の特性が非常に重要となる。このため、有機電解液の特性と充放電特性との関係については多くの研究がなされ、リチウム負極非水電解液二次電池では下記に示すような知見が得られている。1. 有機電解液の伝導度は、高誘電率溶媒と低粘度溶媒の組み合わせによって著しく改善される。これは、電解液中のイオンの解離とイオンの移動度によって半定量的の説明づけられる。2. 電解液の伝導度が高いものほどリチウム負極の分極は小さくなり、充放電の効率は高くなる傾向にある。3. 高誘電率溶媒として炭酸プロピレンやスルホランまたはジメチルスルホキシドを用い、低粘度溶媒として1, 2-ジメトキシエタンを混合した系が高い伝導度と優れたリチウム充放電性能を与える。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者等が検討を重ねたところ、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池に、例えば炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンの混合溶媒を有機溶媒とする電解液を使用すると、常温においてはある程度良好な充放電サイクルを示すものの、高温（例えば40℃）で充放電を繰り返した場合には、容量が急速に低下し、サイクル寿命が常温に比べて約1/10になってしまうといった不都合が生じることがわかった。

【0010】既存の Ni-Cd 電池や鉛電池に代わり得る二次電池に要求される性能としては、当然のことながら、低温（少なくとも-20℃）から高温（少なくとも45℃以上）で十分作動するものでなければならない。したがって、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池における高温環境下での急速な容量低下は、実用化の大きな妨げになる。

【0011】そこで、本発明はこのような従来の実情に鑑みて提案されたものであって、エネルギー密度が高く無公害であるとともに、高温環境下においても優れたサイクル寿命が得られる非水電解液二次電池を提供することを目的とする。

【0012】

【発明を解決するための手段】本発明者等は、高温使用時におけるサイクル寿命の極端な低下を改善すべく種々の検討を重ねた結果、従来のリチウム負極二次電池の電解液として最も優れているとされている炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒は、カーボン-リチウム層間化合物を負極とする非水電解液二次電池においては必ずしも最適であるとは言えず、カーボン-リチウム層

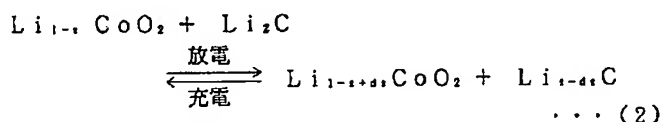
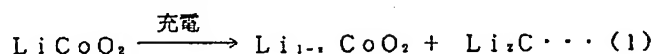
間化合物を負極とする非水電解液二次電池には、種々ある低粘度溶媒の中でも炭酸ジプロピルを用いた電解液が最適であり、高温使用におけるサイクル寿命の大幅な改善を可能にすることを見出すに至った。

【0013】すなわち、本発明は、 Li_xMO_2 （但し、MはCo, Ni, Mnの少なくとも1種を表し、 x は $0.5 \leq x \leq 1$ である。）を正極材料として含む正極と、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.70\AA 以上であり示差熱分析において 700°C 以上に発熱ピークを持たない炭素質材料を負極材料として含む負極とを備え、電

解液の有機溶媒が炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒であることを特徴とするものである。

【0014】 Li_xMO_2 （例えば LiCoO_2 ）を正極としカーボン材料を負極としカーボン材料を負極として電池を組み立て、これを充電することによって、式（1）の反応によってカーボン-リチウム層間化合物を負極とする二次電池となる。この二次電池に充放電反応は式（2）に示す通りである。

【化1】



【0015】この二次電池の平均放電電圧は約 3.6V と非常に高く、そのため単3サイズで $180\text{Wh}/1$ 以上の高エネルギー密度の二次電池が実現される。充電時間も比較的急速な1時間の充電でも十分可能である。さらには、金属リチウムを負極とするリチウム二次電池に見られる軽負荷放電でのサイクル寿命の短縮も全く見られない。また、サイクル寿命としては、常温での使用で、100%の放電深度でも約1200サイクルという長寿命が確認されている。

【0016】ただし、電解液の有機溶媒を炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタンの混合溶媒とすると、高温(40°C)下で充放電サイクルを繰り返したときに急速な容量低下をきたし、常温では1200サイクルの寿命も $1/10$ 程度になってしまう。そこで、本発明では、電解液の有機溶媒に、炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒を用い、前記高温でのサイクル寿命の低下を改善することとする。

【0017】この場合、炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合容積比は、良好な充放電サイクルを得る観点から、炭酸プロピレン：炭酸ジプロピル＝ $75:25 \sim 15:85$ の範囲にあることが好ましく、特に $60:40 \sim 20:80$ の範囲にあれば、低温条件下においても良好な充放電サイクルを得ることができる。また、電解質としては、たとえば LiPF_6 が最も好適であるが、その他、 LiAsF_6 、 LiClO_4 等も使用可能である。

【0018】一方、正極材には、リチウムを含む複合金属酸化物 Li_xMO_2 が用いられるが、この複合金属酸化物としては、 LiCoO_2 、 $\text{LiNi}_y\text{Co}_{1-y}\text{O}_2$ （但し、 $0 < y < 1$ ）、 LiNiO_2 、 LiMn_2O_4 、さらにはこれらの混合物等が好適である。

【0019】負極のカーボン材料としては、(002)

面の面間隔 d_{002} が 3.70\AA 以上であり示差熱分析において 700°C 以上に発熱ピークを持たない炭素質材料がいずれも使用可能であり、以下に列挙されるカーボン材料が好適である。

【0020】先ず第1に、有機材料を焼成等の手法により炭素化して得られる炭素質材料である。

【0021】出発原料となる有機材料としては、フルフリルアルコールあるいはフルフラールのホモポリマー、コポリマーよりなるフラン樹脂が好適である。具体的には、フルフラール+フェノール、フルフリルアルコール+ジメチロール尿素、フルフリルアルコール、フリフリルアルコール+ホルムアルデヒド、フルフラール+ケトン類等よりなる重合体が挙げられる。このフラン樹脂を炭素化した炭素質材料は、(002)面の面間隔 d_{002} が 3.70\AA 以上であり、空気気流中での視差熱分析(DTA)において 700°C 以上に発熱ピークを持たず、電池の負極材として非常に良好な特性を示す。

【0022】あるいは、原料としてH/C原子比 $0.6 \sim 0.8$ の石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を導入し、いわゆる酸素架橋を施して酸素含有量 $10 \sim 20$ 重量%の前駆体とした後、焼成して得られる炭素質材料も好適である。かかる炭素質材料は、例えば特公昭53-31116号公報等にも記載されるが、ここでは酸素含有量を最適化することにより(002)面の面間隔 d_{002} を 3.70\AA 以上、示差熱分析(DTA)において 700°C 以上に発熱ピークを持たない炭素質材料とし、前記負極材料として使用する。

【0023】さらには、前記フラン樹脂や石油ピッチ等を炭素化する際にリン化合物、あるいはホウ素化合物を添加することで、リチウムに対するドーブ量を大きなものとした炭素質材料も使用可能である。リン化合物としては、三酸化リン、四酸化リン、五酸化リン等のリンの

酸化物や、オルトリン酸（いわゆるリン酸）、メタリン酸、ポリリン酸等のリンのオキソ酸、さらにはこれらのオキソ酸の塩等が挙げられるが、取り扱い易さ等の点からリン酸が好適である。

【0024】有機材料の炭素化の際に添加されるリン化合物に添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してリンに換算して0.2～15重量%、また炭素質材料中のリンの含量は0.2～5.0重量%とすることが好ましい。

【0025】ホウ素化合物としては、二酸化二ホウ素、三酸化二ホウ素（いわゆる酸化ホウ素）、三酸化四ホウ素、五酸化四ホウ素等のホウ素の酸化物やオルトホウ素（いわゆるホウ酸）、メタホウ酸、四ホウ酸、次ホウ酸等のホウ素のオキソ酸及びその塩等が挙げられる。これらのホウ素化合物は、いずれも水溶液の状態で炭素化のための反応系に添加することができる。

【0026】有機材料の炭素化の際に添加されるホウ素化合物の添加量は、これら有機材料、炭素質材料に対してホウ素換算で0.15～2.5重量%、また炭素質材料中のホウ素の含量は0.1～2.0重量%とすることが好ましい。

【0027】

【作用】リチウムを含む複合金属酸化物を正極とシカーボン材料を負極とする非水電解液二次電池において、電解液の有機溶媒として従来の金属リチウムを負極とするリチウム電池で最適であるとされてきた炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒を使用すると、高温環境下で充放電を繰り返したときに容量の低下が著しい。これに対して、炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒を使用すると、炭酸ジプロピルが鎖状カーボネートの中でも高い沸点（167℃）を有している等の理由から、高温環境下においても良好なサイクル寿命が達成される。

【0028】

【実施例】本発明を適用した実施例について、具体的な実験結果に基づいて説明する。

【0029】実施例1

本実施例は、負極材料として難黒鉛炭素材料を、正極材料として LiCoO_2 と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ の混合物を、また電解液の有機溶媒として炭酸プロピレン（PC）と炭酸ジプロピル（DPC）の混合溶媒を使用した非水電解液二次電池の例である。

【0030】負極を作製するには、まず、出発原料として石油ピッチを用い、これに酸素を含む官能基を10～20%導入（いわゆる酸素架橋）した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して、難黒鉛炭素材料を得た。なお、このとき得られた難黒鉛炭素材料について、X線回折測定を行った結果、（002）面の面間隔は3.76 Åでまた真比重は1.58であった。

【0031】この難黒鉛炭素材料を粉碎し、平均粒径1

0 μmの炭素材料粉末とした。そして、この炭素材料粉末90重量部を、結着材であるポリフッ化ビニリデン10重量部と混合して負極混合物を調製し、この負極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状にし、負極スラリーを調製した。

【0032】そして、このようにして得られた負極スラリーを負極集電体となる厚さ10 μmの帯状銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成形し、帯状負極を作製した。

【0033】一方、正極を作製するには、炭酸リチウムと炭酸コバルトを0.5モル対1モルなる比率で混合し、900℃、5時間、空気中で焼成して LiCoO_2 を得た。次いで炭酸リチウム、炭酸ニッケルおよび炭酸コバルトをそれぞれ0.5モル対0.6モル対0.4モルなる比率で混合し、900℃、5時間、空気中で焼成して $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ を得た。

【0034】このようにして得られた LiCoO_2 54.6重量部と $\text{LiNi}_{0.6}\text{Co}_{0.4}\text{O}_2$ 30.4重量部とを、導電剤であるグラファイト6重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部と混合して正極混合物を調製し、この正極混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、正極スラリーを調製した。

【0035】そして、正極スラリーを正極集電体となる厚さ20 μmの帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布して乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0036】次いで、図1で示すように、帯状負極1、帯状正極2および微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータ3を、それぞれ渦巻電極素子とした場合に外径20 mm、高さ51 mmの電池缶5中に適切に納まる寸法となるようにあらかじめ長さおよび幅に調整しておき、渦巻式電極を作製した。

【0037】このようにして作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶5に収納し、収納された渦巻式電極の上下両面に絶縁板4を配置した。そして、正極集電体10からアルミニウム製正極リード12を導出し、負極集電体からはニッケル製負極リード11を導出して電池缶5に溶接した。

【0038】そして、炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジプロピル50容量%の混合溶媒に、 LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解させて電解液を調製し、この電解液を電池缶5の中に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶5をかしめることで、電池蓋7を固定し、直径20 mm、高さ50 mmの円筒非水電解液電池（実施例電池1）を作製した。

【0039】実施例2

本実施例は、 LiCoO_2 を単独で正極材料として使用した非水電解液二次電池の例である。

【0040】 LiCoO_2 91重量部をポリフッ化ビニ

リデン3重量部およびグラファイト6重量部を混合して正極混合物を調製した以外は、実施例1と同様にして円筒型非水電解二次電池（実施例電池2）を作製した。

【0041】比較例1

本比較例は、実施例1の炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒の代わりに炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶液を有機溶媒として使用した例である。

【0042】炭酸プロピレン50容量%と1, 2-ジメトキシエタン50容量%に LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解して電解液を調製した以外は実施例1と同様にして円筒型非水電解二次電池（比較例電池1）を作製した。

【0043】以上のように作製された実施例電池1、実施例電池2および比較例電池1について、それぞれ温度45℃で充放電を繰り返し行い、各サイクルでの放電容量を求めた。その結果を図2で示す。なお、充電は、充電電圧を最大4.1Vに設定して、1A定電流で3時間行い、また、放電は6.2オームの定抵抗で終止電圧2.75Vまで行った。

【0044】図2から明らかなように、炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用した比較例電池1は、充放電の繰り返しの伴う放電容量の低下が大きく、100サイクル目で、初期放電容量980mAhが560mAh（57%）に低下してしまう。これに対して、実施例電池1では100サイクル目で、初期の950mAhが810mAh（85%）に低下するに過ぎない。また実施例電池2でも100サイクル目で初期の970mAhが825mAh（85%）に低下するに過ぎない。

【0045】因みに常温での同様な充放電サイクル試験では、比較例電池1および実施例電池1、実施例電池2のいずれもサイクルに伴う容量低下の度合はまったく変わらず、100サイクル時点で共に初期容量の約90%であった。

【0046】このように炭酸プロピレンとジメトキシエタンの混合溶媒を用いた比較例電池1では45℃では非常に大きな容量低下を来すのに対して、本発明による電解液（炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒）を用いた実施例電池1および実施例電池2では、ともに45℃でも常温に比較して僅かに容量低下するに止まり、その効果が大きくなることがわかる。

【0047】参考例

本例は、負極材料としてピッチコークスを、正極材料として LiMn_2O_4 を、また電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒を使用した非水電解液二次電池の例である。

【0048】負極を作製するには、まず、ピッチコークスを平均粒径40μmに粉碎した後、不活性ガス気流中1000℃で焼成して炭素材料粉末を得た。この炭素材

料粉末90重量部を、結着剤であるポリフッ化ビニリデン10重量部と混合して負極混合物を調製し、この混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、負極スラリーを調製した。そして、この負極スラリーを負極集電体となる厚さ10μmの帯状の銅箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型し、帯状負極を作製した。

【0049】一方、正極を作製するには、まず400℃で熱処理した二酸化マンガンと炭酸リチウムを1モル対0.25モルなる比率で混合し、空气中850℃で5時間焼成して LiMn_2O_4 （ $\text{Li}_{0.5}\text{MnO}_2$ ）を得た。次いで、この LiMn_2O_4 86重量部を導電剤であるグラファイト10重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン4重量部と混合して正極混合物を調製し、この正極混合物を溶剤N-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリーとし、正極スラリーを作製した。最後に、この正極スラリーを正極集電体となる厚さ30μm帯状アルミニウム箔両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0050】次に、帯状負極、帯状正極および厚さ25μmの微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを、渦巻電極素子とした場合に、電池缶に適切に納まる寸法となるように、それぞれの幅および長さを調整し、渦巻式電極を作製した。このようにして作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶に収納し、渦巻式電極上下両面には絶縁板を配置した。そして、正極集電体からアルミニウム製正極リードを導出し、負極集電体からはニッケル製負極リードを負極集電体から導出してそれぞれ電池缶に溶接した。

【0051】そして、炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジプロピル50容量%との混合溶媒に LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解させた電解液を調製し、この電解液を電池缶の中に注入し、アスファルトを塗布した絶縁封口ガasketを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、直径14mm、高さ50mmの円筒型非水電解液電池（参考例電池）を作製した。

【0052】比較例2

本比較例は、参考例の炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒の代わりに炭酸プロピレンと1, 2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を有機溶媒として使用した例である。

【0053】炭酸プロピレン50容量%と1, 2-ジメトキシエタン50容量%との混合溶媒に LiPF_6 を1モル/1なる割合で溶解して電解液を調製した以外は、参考例と同様にして円筒型非水電解液二次電池（比較例電池2）を作製した。

【0054】以上のように作製された参考例電池および比較例電池2について、それぞれ45℃の雰囲気中で、充放電を繰り返し行い各サイクルでの放電容量を測定し

た。その結果を図3に示す。なお、充電は、充電電圧を最大4.2Vに設定して、1A定電流で3時間行い、放電は、6.20Ω定抵抗で終止電圧2.75Vまで行った。

【0055】図3から示されるように、炭酸プロピレンと1,2-ジメトキシエタンとの混合溶媒を使用した比較例電池2では、サイクルに伴う容量低下が大きく、100サイクル目で、初期の405mAhが200mAh(49%)に低下してしまう。これに対して、炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒を使用した参考例電池では、100サイクル目で初期の400mAhが340mAh(85%)に低下するに過ぎない。

【0056】因みに、常温で、同様にして充放電サイクル特性を検討した結果、比較例電池2および参考例電池は、100サイクル時点での放電容量は共に初期放電容量の約88%であった。

【0057】これらの結果から、負極材料としてピッチコークスを、正極材料として LiMn_2O_4 を使用した非水電解二次電池においても、電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒を使用すると、良好な充放電サイクル特性が達成されることが示された。

【0058】比較例3

本比較例は、負極材料として金属リチウムを、正極材料として LiCoO_2 を、また電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒を使用した例である。

【0059】負極を作製するには、まず、金属リチウム80μmを負極集電体として厚さ15μmの帯状の銅箔の両面に張り合わせロールプレス機で圧着し、帯状負極を作製した。

【0060】一方、正極を作製するには、 LiCoO_2 91重量部を導電剤であるグラファイト6重量部および結着剤であるポリフッ化ビニリデン3重量部を混合して正極混合物を調製し、この正極混合物をN-メチル-2-ピロリドンに分散させてスラリー状とし、正極スラリーを調製した。そして正極スラリーを正極集電体となる厚さ20μm帯状アルミニウム箔の両面に均一に塗布し、乾燥させた後、ロールプレス機で圧縮成型して帯状正極を作製した。

【0061】次いで、帯状リチウム金属負極、帯状正極および微孔性ポリプロピレンフィルムよりなるセパレータを、負極、セパレータ、正極、セパレータの順序に積層してから、この積層体を渦巻体に多数回巻回した。そして、渦巻電極素子とした場合に、電池缶に適切に納まる寸法となるように、それぞれの幅および長さを調整し、渦巻式電極を作製した。このように作製された渦巻式電極をニッケルメッキを施した鉄製電池缶に収納し、渦巻式電極上下両面には絶縁板を配置した。そして、正極集電体からアルミニウム製正極リードを導出し、負極

集電体からはニッケル製負極リードを負極集電体から導出してそれぞれ電池缶に溶接した。

【0062】次に、この電池缶の中に炭酸プロピレン50容量%と炭酸ジプロピル50容量%の混合溶媒中に LiPF_6 を1モル/lなる割合で溶解させた電解液を注入し、アスファルトを塗布した絶縁封ロガasketを介して電池缶をかしめることで電池蓋を固定し、直径20mm、高さ50mmの円筒非水電解液電池(比較例電池3)を作製した。

【0063】作製された比較例電池3を、常温にて、充放電を5回行った後、45℃の雰囲気中で充放電を繰り返し行った。45℃の雰囲気中での各サイクルの放電容量の測定結果を図4に示す。なお、充電は、充電電圧を最大4.1Vに設定して250mA電流で7時間行い、また放電は、6Ω抵抗で終止電圧2.75Vまで行った。

【0064】図4から、放電容量は充放電を繰り返すのに伴って大きく低下し、初期の放電容量が1300mAhであるのに対して、50サイクルの時点での放電容量は760mAh(58.5%)に低下していることがわかる。

【0065】このことから、リチウム電極を負極とする非水電解二次電池においては、有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルとの混合溶媒を使用した場合でも充放電サイクル特性が改善されないことが示され、上記混合溶媒は炭素材料を負極に使用する非水電解電池に使用して初めて充放電サイクル特性の改善効果を示すことがわかった。

【0066】

【発明の効果】以上の説明からも明らかなように、本発明の非水電解二次電池は、 Li を含む複合金属酸化物を正極としカーボン材料を負極とする非水電解二次電池において、その電解液の有機溶媒として炭酸プロピレンと炭酸ジプロピルの混合溶媒を使用しているの、エネルギー密度が高く、無公害であるとともに高温環境下においても良好な充放電サイクルを示す。

【0067】したがって、本発明の非水電解二次電池によれば、近年開発が進められている小型ポータブル機器においても、その小型軽量性を損なうことなく、充分量のエネルギーを長いサイクル寿命で供給することができる。また、上記非水電解二次電池は、高温においても良好な充放電サイクル特性を有するので、鉛電池あるいはニッケルカドミウム電池に代わる二次電池として、広範囲に亘る分野で使用することが可能である。

【図面の簡単な説明】

【図1】円筒形非水電解液二次電池の構成例を示す断面図である。

【図2】負極材料として難黒鉛炭素材料を使用した場合の電解液の種類による非水電解液二次電池の充放電サイクル特性の相違を示す特性図である。

【図3】負極材料としてピッチコークスを使用した場合

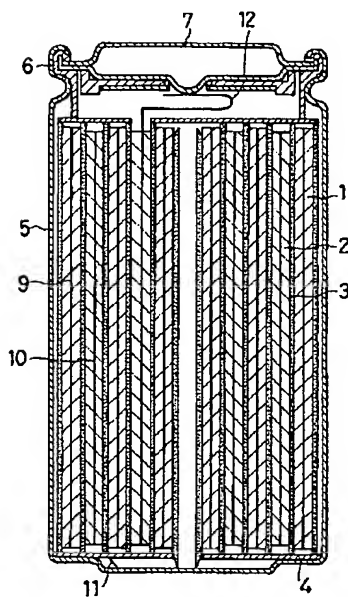
の電解液の種類による非水電解液二次電池の充放電サイクル特性の相違を示す特性図である。

【図4】負極材料として金属リチウムを使用した場合の非水電解液二次電池の充放電サイクル特性を示す特性図である。

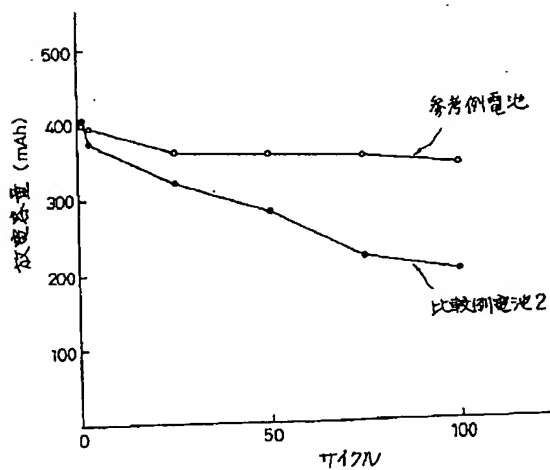
【符号の説明】

- 1・・・負極
- 2・・・正極
- 3・・・セパレータ
- 4・・・絶縁板
- 5・・・電池管
- 7・・・電池蓋

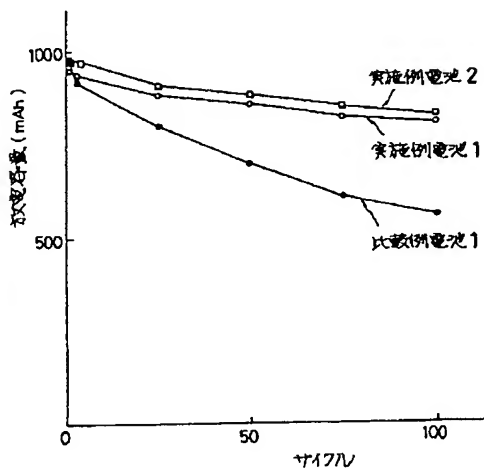
【図1】



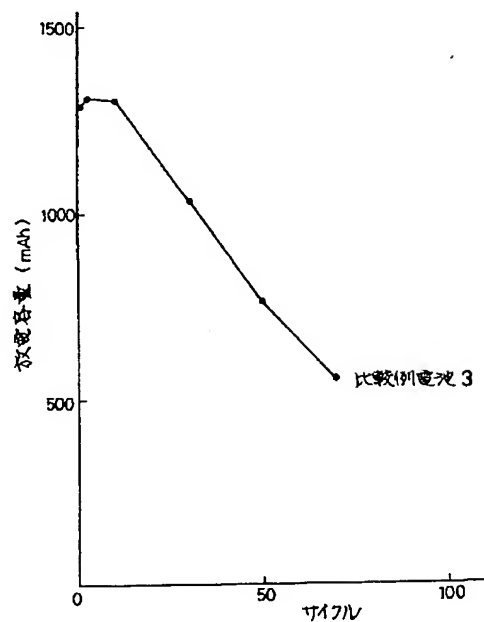
【図3】



【図2】



【図4】



フロントページの続き

(56)参考文献 特開 平4-171674 (J P, A)
特開 平4-162370 (J P, A)
特開 平3-295178 (J P, A)
特開 平2-12779 (J P, A)
特開 平2-172162 (J P, A)
特開 平2-172163 (J P, A)
特開 平2-66856 (J P, A)
特開 平2-284354 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl.⁷, D B名)
H01M 10/40

JP Patent No. 3079613

[Claim 1]

A non-aqueous electrolyte secondary battery comprising a positive electrode including, as a positive electrode material, Li_xMO_2 (where M represents at least one member selected from the group consisting of Co, Ni and Mn and $0.5 \leq x \leq 1$) and a negative electrode including, as a negative electrode material, a carbonaceous material which has a spacing d_{002} between planes (002) of not less than 3.70 Å and shows no exothermic peak at a temperature of not lower than 700°C in differential thermal analysis, wherein

an organic solvent for an electrolyte is a mixed solvent of propylene carbonate and dipropyl carbonate.

[Claim 2]

A non-aqueous electrolyte secondary battery set forth in claim 1, wherein the mixing ratio of said propylene carbonate and dipropyl carbonate is between 75:25 and 15:85 by volume.

[Claim 3]

A non-aqueous electrolyte secondary battery set forth in claim 1, wherein said positive and negative electrodes are band-shaped electrodes formed by applying said positive or negative electrode material on the both sides of the respective current collector, these positive and negative electrodes being wound with a separator therebetween into spiral electrodes.

THIS PAGE BLANK (USPTO)